

## 大気圧プラズマジェットを用いた水中でのジオールの酸化反応

## -酸化反応に及ぼす初期濃度の影響-

日大生産工(院)○原 俊太朗, 日大生産工 佐藤 敏幸, 岡田 昌樹, 日秋 俊彦

## 【緒言】

アルコールの酸化反応は触媒として重金属酸化物 (PDC 等) の使用や酸化物の分離、複雑な反応条件 (温度・溶媒) が問題視される。そのため近年、容易な反応条件で重金属類を使用しない原子効率が高いグリーンプロセスへの転換が求められている。

これまで本研究室では、気液界面にプラズマを照射することで形成される水由来のヒドロキシラジカル ( $\cdot\text{OH}$ ) の強い酸化力に着目し、気液界面放電場でのアルコール酸化反応の検討を行ってきた。その結果、第1級アルコール水溶液からは対応する酸化生成物であるアルデヒドが、第2級アルコール水溶液からはケトンが高選択的に得られることが明らかとなっている。<sup>1)</sup>

しかし、分子構造中にヒドロキシ基を2つ有するジオールを原料に用いた場合、どのような生成物を得るかについては明らかになっていない。このことから気液界面放電場における酸化反応機構を把握するためにも検討する必要がある。一方、ジオールから得られる酸化生成物には工業的な付加価値がある。その中でも4-ヒドロキシ-2-ブタノンは、化粧品への応用が期待されるメバロノラクトン (1kg/400 万円) を合成する上での原材料となっている。

そこで本研究では大気圧プラズマジェット (APPJ) を用いたアルコールの酸化反応を分子構造中にヒドロキシ基を2つ有するジオールに拡張することを目指し、炭素数4の二価アルコール、1,3-ブタンジオール (1,3-BD) を原料に酸化反応を行った。

## 【実験】

実験で使用した装置を図1に示す。試料溶液の調製には脱気処理した超純水を用いた。石英管内に被放電ガスをマスフローコントローラー (KOFLOC 社製 MODEL3660) でガス流量  $0.50 \text{ L min}^{-1}$  に制御した Ar ガスを流通させ、電極間に昇圧トランス (ロジエ電子社製 LHV-10AC) を介して低周波高電圧 (一次印加電圧  $100 \text{ V}$  の場合、ピーク電圧  $10 \text{ kV}$ , 周波数  $10 \text{ kHz}$ ) を印加することでプラズマを発生させた。その後、氷浴中に設置した Pyrex-glass 製の反応器 (内径  $40 \text{ mm}$ , 内容積  $70 \text{ cm}^3$ ) に照射することで酸化反応を行った。石英管のノズル先端から試料水の液面までの距離は  $10.0 \text{ mm}$  に固定した。反応終了後、反応容器の後段に設置した冷却トラップ中の回収液を含めて試料重量を測定し、その後、GC-MS (SHIMADZU 社製 GCMS-QP2010) および GC-FID (SHIMADZU 社製 GC-2010) を用いて、生成物の定性/定量を行った。転化率、選択率は、内部標準法 (内部標準物質: 酢酸エチル) 用いて算出した。

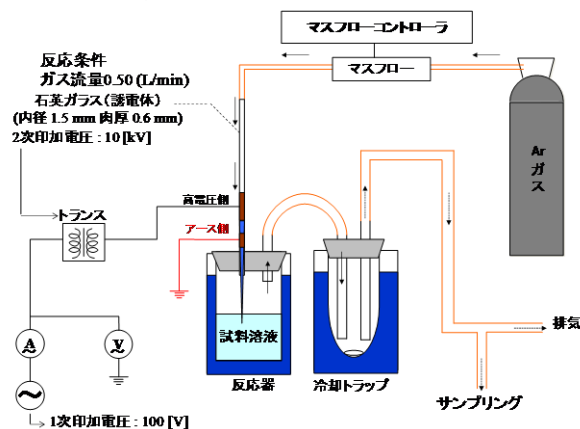


図1 回分式反応器

Oxidation reaction of diols in water using an atmospheric pressure plasma jet.

-Influence of initial concentration on oxidation reaction-

Shuntarou HARA, Toshiyuki SATO, Masaki OKADA, and Toshihiko HIAKI

## 【結果および考察】

0.01Mに調製した1,3-BD水溶液にプラズマを照射し、気液界面での反応を評価した。反応溶液を分析した結果、ガスクロマトグラフィーの保持時間とマススペクトルから反応生成物として4-ヒドロキシ-2-ブタノンが得られることが明らかとなった。

そこで、反応時間を120 minまで延長し、生成物分布に対する反応時間の影響を評価した結果を図2に示す。照射時間に伴い生成物量がほぼ直線的に増加する傾向を示した。これは、本系での反応において、ヒドロキシラジカル( $\cdot\text{OH}$ )が放電により連続的に形成されるためと推測される。つまり、直線の傾きは放電場に形成され、反応に対して有効に働く化学種の供給速度と密接な関係があると推測している。一方、今回検討した120 minまでの範囲では、GC/MSの感度限界において反応生成物以外の副生成物は検出されず、反応が高選択的に進行することが明らかとなった。これは初期濃度0.01 M程度の希薄な溶液では、溶質分子が直接プラズマ場で反応するよりもバルクに存在する水分子が放電による活性化されることに起因すると考えている。

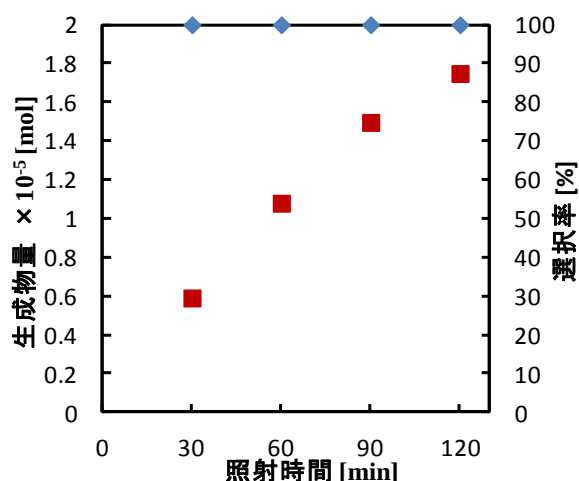


図2 4-ヒドロキシ-2-ブタノンの収量と選択率の経時変化

次に反応に用いる原料水溶液の濃度を变化させ、初濃度が反応の選択性におよぼす影響を検討した結果を図3に示す。初期濃度と共に反応生成物の収量は増加する傾向を

示した。これは、溶質濃度の増加に伴い反応に対して有効な $\cdot\text{OH}$ の量が増加したためと推測される。一方、初期濃度の増加に起因した放電場での直接的な転換ならび生成物量の増加に起因した二次的な反応の進行により、反応の選択性の低下が危惧される。そこで現在、濃度変化にともなう生成物分布への影響について検討中である。

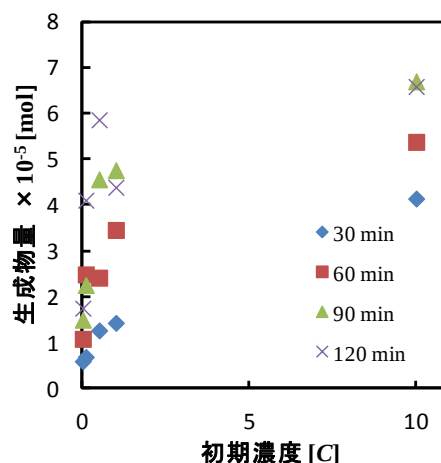


図3 4-ヒドロキシ-2-ブタノンの収量に対する初期濃度の影響

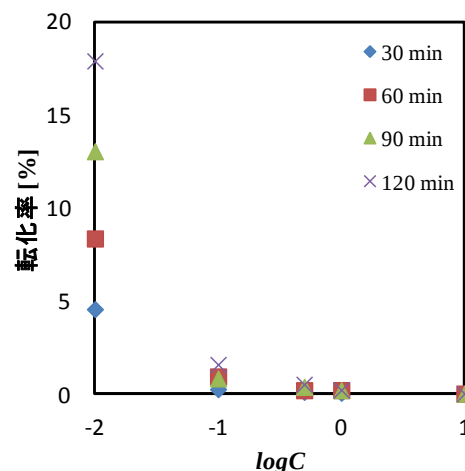


図4 1,3-BDの転化率に対する初期濃度の影響

最後に目的生成物に対するエネルギー効率を評価した。その結果、エネルギー効率は原料濃度に依存するものの最大で約2%程度に留まることが示唆された。今後はヒドロキシラジカルの形成方式に対する改善や反応に対して有効に働く活性種の供給方法などについて検討したいと考えている。

## 【参考文献】

- 1) 佐藤貴之, 平成22年度日本大学修士論文